

10/526466
PCT/JP03/11144

01.09.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 9 月 3 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 2 5 7 4 3 2
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 5 7 4 3 2]

出 願 人
Applicant(s): 株式会社ブリヂストン

REC'D 17 OCT 2003

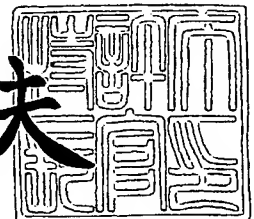
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 1 0 月 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 23296S202

【提出日】 平成14年 9月 3日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B60C 1/00

【発明の名称】 タイヤ

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3-1-1 株式会社ブリヂストン 技術センター内

【氏名】 柴田 唯志

【特許出願人】

【識別番号】 000005278

【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【代理人】

【識別番号】 100078732

【弁理士】

【氏名又は名称】 大谷 保

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003171

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700653

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

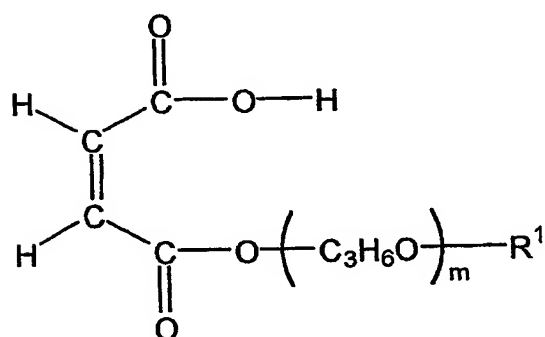
【発明の名称】 タイヤ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 共役ジエン系ゴムを含むゴム成分と、(b) 全充填剤中 10 質量%以上の白色充填剤を含む充填剤と、(c) 無水マレイン酸と(ポリ)オキシプロピレン誘導体との部分エステルとを含有するゴム組成物をトレッドゴムとして用いたことを特徴とするタイヤ。

【請求項 2】 前記部分エステルが、一般式 (I)

【化 1】



[式 (I) 中、m は平均重合度を表わす 3～7 の数であり、R¹ は炭素数 8～18 のアルキル基又はアルケニル基である。]

で表わされる化合物である請求項 1 記載のタイヤ。

【請求項 3】 共役ジエン系ゴムが、少なくともスチレン-ブタジエン共重合体ゴムを含むものである請求項 1 又は 2 に記載のタイヤ。

【請求項 4】 (b) 成分としての充填剤の配合量が、ゴム成分 100 質量部当たり 30～150 質量部である請求項 1、2 又は 3 に記載のタイヤ。

【請求項 5】 白色充填剤が、シリカである請求項 1 ないし 4 のいずれか一項に記載のタイヤ。

【請求項 6】 前記ゴム組成物が、さらに、軟化点が 30～150℃の石油系樹脂及び α-オレフィン系樹脂から選ばれた少なくとも一種の樹脂を含有するものである請求項 1 ないし 5 のいずれか一項に記載のタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、未加硫ゴム組成物及び加硫ゴム組成物の物性に悪影響を与えることなく、ゴム製品製造の際の加工性及び生産性を改良し得るゴム組成物をトレッドに用いたタイヤに関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

一般に、タイヤなどのゴム製品に用いられるゴム組成物においては、配合剤や充填剤を原料ゴムに均一に分散させるために混練りされるが、また、その後の加工工程において、成形作業性を容易にするために、さらにゴム組成物を可塑化させる数回の練り工程が必要となることがある。しかし、このように何回ものゴム組成物の可塑化作業を行なうことは、ゴム製品の生産性の面からは好ましくない。

一方、ゴム製品の生産性を向上させるためには練り回数を減少させることが有効であるが、ただ単に練り回数を少なくしても未加硫ゴム組成物は十分可塑化されず、結局は生産性の向上にはつながらない。

【0003】

また、タイヤの製品性能としては最近の車両の高速化に伴って、乾燥及び湿潤路面における操縦安定性に対する要求が一層高まっており、これを達成するためには、タイヤトレッドを高弾性率化することが必要となっている。このため、従来技術として、充填剤の増加や可塑剤の減少等の手法が知られているが、この場合、未加硫時のゴムの粘度が上昇してしまい、生産性を著しく低下させるという問題があった。

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

このような状況下、本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、タイヤトレッドゴム組成物の改良により、操縦安定性と生産性を高いレベルで両立させると共に、ウェットグリップ性に優れたタイヤを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、特定の部分エステルを配合することにより、加硫ゴム組成物の物性を損なうことなく、ゴム分子間でのすべりが増加することを知見すると共に、これが前記の目的を達成することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち、本発明は、(a) 共役ジエン系ゴムを含むゴム成分と、(b) 全充填剤中10質量%以上の白色充填剤を含む充填剤と、(c) 無水マレイン酸と(ポリ)オキシプロピレン誘導体との部分エステルとを含有するゴム組成物をトレッドゴムとして用いたことを特徴とするタイヤを提供するものである。

【0007】

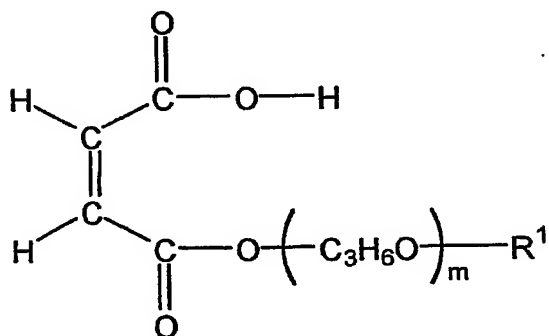
【発明の実施の形態】

本発明において用いられる前記部分エステル(c)は、無水マレイン酸と(ポリ)オキシプロピレン誘導体からなるものである。

この部分エステルは、下記一般式(I)

【0008】

【化2】



【0009】

〔式(I)中、mは平均重合度を表わす1以上の数であり、R¹はアルキル基、アルケニル基、アルキルアリール基又はアシル基である。〕

で表わされる化合物が好ましい。

前記一般式(I)において、より好ましくは、mが3～7、R¹が炭素数8～18のアルキル基又はアルケニル基である。

【0010】

本発明における前記部分エステル (c) は、(i) 無水マレイン酸と、(ii) (ポリ) オキシプロピレン誘導体とを反応させることで得られる。

ここで、(ポリ)オキシプロピレン誘導体としては、ポリオキシプロピレンラウリルエーテル、ポリオキシプロピレンミリスチルエーテル、ポリオキシプロピレンデシルエーテル、ポリオキシプロピレンオクチルエーテル、ポリオキシプロピレン2-エチルヘキシルエーテル、ポリオキシプロピレンステアシルエーテル、ポリオキシプロピレンオレイルエーテルなどのポリオキシプロピレン脂肪族エーテル；ポリオキシプロピレンベンジルエーテル、ポリオキシプロピレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシプロピレンベンジル化フェニルエーテルなどのポリオキシプロピレン芳香族エーテルなどが挙げられるが、ポリオキシプロピレン脂肪族エーテルが好ましく、その中でも特にポリオキシプロピレンラウリルエーテルが好ましい。

【0011】

さらに、ポリオキシプロピレンをPOP (r) と略し、r を各々平均重合度とすれば、POP (3) オクチルエーテル、POP (4) 2-エチルヘキシルエーテル、POP (3) デシルエーテル、POP (5) デシルエーテル、POP (3) ラウリルエーテル、POP (5) ラウリルエーテル、POP (8) ラウリルエーテル、POP (1) ステアシルエーテル、POP (5) ミリスチルエーテルなどが挙げられる。

上記 (ii) (ポリ)オキシプロピレン誘導体は、単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。

【0012】

また、本発明における (i) 無水マレイン酸と (ii) (ポリ) オキシプロピレン誘導体との部分エステル (c) は、原料の (i) 無水マレイン酸を含有してもよい。該無水マレイン酸の含有量は好ましくは10質量%以下、特に好ましくは5質量%以下である。

一方、(i) 無水マレイン酸と (ii) (ポリ) オキシプロピレン誘導体との部分エステル (c) は、原料の (ii) (ポリ) オキシプロピレン誘導体を含有してもよい。該 (ii) (ポリ) オキシプロピレン誘導体の含有量は好ましくは40質

量%以下、特に好ましくは20質量%以下である。

本発明において用いられる前記部分エステル(c)としては、具体的には、モノ[P OP (3) ラウリルエーテル] マレイン酸エステル, モノ[P OP (5) ラウリルエーテル] マレイン酸エステル, モノ[P OP (5) ミリスチルエーテル] マレイン酸エステル, モノ[P OP (5) 2-エチルヘキシルエーテル] マレイン酸エステルなどが挙げられる。

【0013】

上記部分エステル(c)の配合量は、ゴム成分(a)100質量部当たり、0.1~10質量部であることが好ましい。0.1質量部以上であれば加工性が向上し、10質量部以下であればゴム物性は保持され、かつコストの面からも望ましい。この点から、さらに0.5~5質量部であることが好ましい。

本発明におけるトレッドゴム組成物においては、前記の部分エステルを配合することにより、ゴム分子間でのすべりを増加させることで成形作業性を向上させ、タイヤの操縦安定性及びウェットグリップ性の向上とともに、優れたゴム加工性を得ることができる。

【0014】

次に、前記ゴム組成物に用いられるゴム成分(a)としては、少なくとも共役ジエン系ゴムを含むものであればその種類は特に限定されない。共役ジエン系ゴムとしては、例えばスチレン-ブタジエン共重合体ゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエン-イソプレン共重合体ゴム、ブタジエン-スチレン-イソプレン共重合体ゴム、アクリルニトリル-ブタジエン共重合体ゴム、天然ゴム、及びクロロプレンゴムなどを単独又は任意のブレンドで用いることができる。中でもスチレン-ブタジエン共重合体ゴムが好ましく、ゴム成分中の該ゴムの好ましい含有量は10質量%以上であり、特に30~100重量%が好ましい。

【0015】

また、前記ゴム組成物において、所望の目的を達成するためには、(b)成分としての充填剤の量が、ゴム成分100質量部当たり30~150質量部であることが好ましい。さらに、本発明においては、充填剤(b)の全量に対して、白色充填剤を10質量%以上含むことが必要である。本発明におけるゴム組成物に

においては、このような範囲の白色充填剤を含む充填剤を用いることにより、操縦安定性、ウェットグリップ性及びゴム加工性（生産性）を両立を達成することができる。この観点からは、特に30質量%以上の白色充填剤を含むことが好ましい。

【0016】

この白色充填剤としては、従来ゴム工業で使用されているものであれば何ら制限されるものではなく、例えばシリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、クレー、マイカ、炭酸カルシウムなどから選ぶことができ、それぞれ単独または組合わせて用いることができる。これらの中では、シリカ及び水酸化アルミニウムが好ましい。特に、シリカは、窒素吸着比表面積（ N_2SA ）が $190 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲であるものが好ましい。また、水酸化アルミニウムは、 N_2SA が $1 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲のものが好ましく、例えばハイジライト43M「商標」（昭和電工（株）製）などがある。

一方、白色充填剤以外の充填剤としては通常カーボンブラックが用いられる。カーボンブラックの種類としては、特に制限はなく、SRF、GPF、FEF、HAF、ISAF、SAFなどを用いることができるが、本発明におけるゴム組成物には、ヨウ素吸着（IA）が 60 mg/g 以上、かつジブチルフタレート吸油量（DBP）が $80 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 以上のカーボンブラックが好ましい。トレッドゴムとしてこのようなカーボンブラックを用いることによって、グリップ性能及び耐破壊特性を改良することができる。さらに、優れた耐摩耗性が要求される場合は、HAF、ISAF、SAFを用いることが好ましい。

【0017】

前記ゴム組成物においては、所望により、シランカップリング剤を配合することができる。このシランカップリング剤としては、特に制限はなく、従来ゴム組成物に使用されている公知のもの、例えばビス（3-トリエトキシシリルプロピル）ポリスルフィド、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどを用いることができる。このシランカップリング剤の配合量は、前記充填剤に

対して、通常1～20重量%の範囲で選定される。

【0018】

本発明において用いられる加硫剤、加硫促進剤としては、一般にゴム工業で用されるものであれば使用することができるが、特に、特開平10-77365号公報に記載のビス(4-メチルベンゾチアゾリル-2)-ジサルファイド、ビス(5-メチルベンゾチアゾリル-2)-ジサルファイド、メルカプト-4-ベンゾチアゾール、メルカプト-5-ベンゾチアゾール、或いは特開平10-251449号公報に記載のジチオ酸アンチモンなどの加硫促進剤を用いることにより、トレッド耐熱性にも優れたタイヤを生産性よく製造することができる。

また、軟化剤としては、一般にゴム工業で用いられるプロセスオイルであれば使用できるが、軟化剤成分として、軟化点が30～150℃である石油系樹脂は、本発明の効果を高める作用を有することから好ましい。例えばエスコレッツ(トーネックス社製)、ストラクトールTS30(ストラクトール社製)、クイントン(日本ゼオン社製)、ネオポリマー(日本石油社製)、コレシン(BASF社製)などの樹脂が好ましく用いられる。

【0019】

さらに、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの α -オレフィン系樹脂と併用した場合には、操縦安定性を一層向上させることもできる。これらの樹脂は、化学修飾が施されていてもよく、具体的には、ノバテック(日本ポリケム社製)などが挙げられる。

前記ゴム組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、前記以外の通常ゴム工業界で用いられる各種薬品、例えば老化防止剤、スコーチ防止剤、亜鉛華、ステアリン酸などを含有させることができる。

本発明のタイヤは、前記ゴム組成物をトレッドゴムに適用して、常法により製造することができる。このようにして得られたタイヤは、特に、乗用車用タイヤとして優れた性能を有する。

また、タイヤ内に充填する気体としては、通常の或いは酸素分圧を変えた空気、又は窒素などの不活性な気体を充填して用いることができる。

【0020】

【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

各種物性の評価試験は以下の方法により行なった。

(1) 動的粘弾性評価及び操縦安定性評価

東洋精機製スペクトロメーターを用い、各温度において50Hz、0.5%歪の条件下で測定し、50℃における動的貯蔵弾性率(E')を求めた。また、操縦安定性評価にはこの動的貯蔵弾性率から実車走行時の評点を計算し、比較例1を100とした指数で表した。値が大きいほど操縦安定性は良好である。

(2) ウェットグリップ性評価

BPST(ブリティッシュ・ポータブル・スキッド・テスター)を用い、室温で測定し、比較例1を100とした指数で表した。値が大きいほどウェットグリップ性は良好である。

【0021】

(3) 耐摩耗性評価

ランボーン摩耗試験により、JIS K6264-1993に準拠して摩耗量を測定した。結果は比較例1において得られた摩耗量の逆数を100として各例の摩耗量の逆数を指数化した。値が大きいほど耐摩耗性は良好である。

(4) 未加硫ゴムの粘度

ゴム組成物の加工性の評価として、SHIMADZU社製MOONY VISCOMETER SMV201を用いて、加硫系配合剤を添加して混練した未加硫ゴム試料を、130℃で1分間予熱をした後、ロータの回転をスタートさせ4分後の値をML₁₊₄として測定した。値が大きいほど未加硫粘度が高く、加工性つまり生産性が悪いことを示す。

【0022】

実施例1～7及び比較例1～6

第1表に従い、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム(SBR1712)137.5質量部に対して、各種充填剤、マレイン酸モノ(ポリオキシプロピレンラウリルエーテル)エステル、シランカップリング剤、及び樹脂の各所定量と、ステ

アリン酸1質量部、老化防止剤6C〔N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン〕1質量部を、バンバリーミキサーを用いてスタート温度を70℃として、回転数70rpmで4分間混練した。

得られた混合物を十分に室温放冷した後、さらに亜鉛華3質量部、加硫促進剤DM（ジベンゾチアジルスルフィド）1質量部、加硫促進剤D（ジフェニルグアニジン）1質量部、加硫促進剤CZ（N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド）1質量部、硫黄2質量部を添加し、バンバリーミキサーを用いてスタート温度を70℃として、回転数70rpmで1分間混練した。なお、比較例1～6ではエステル添加剤は用いなかった。

得られた未加硫ゴム組成物についてはムーニー粘度を、また、加硫ゴム組成物については、動的貯蔵弾性率（E'）、操縦安定性、ウェットグリップ性及び耐摩耗性を前記方法により評価した。結果を第1表に示す。

【0023】

【表1】

第1表

ゴム組成物配合（質量部）	実 施 例						比 較 例						
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6
ゴム成分：SBR(油展) ^{*1} ブタジエンゴム ^{*2} 天然ゴム	137.5	137.5	96.25	137.5	137.5	137.5	96.25	137.5	137.5	137.5	137.5	96.25	96.25
	-	-	30	-	-	-	-	-	-	-	-	30	-
	-	-	-	-	-	-	30	-	-	-	-	-	30
充填剤：カーボンブラック ^{*3} シリカ	35	45	45	45	45	45	45	70	90	35	45	45	45
水酸化アルミニウム ^{*4}	35	45	45	45	45	45	45	-	-	35	45	45	45
	-	-	-	10	10	10	-	-	-	-	-	-	-
部分エステル添加剤 ^{*5}	1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	-	-	-	-	-	-
シランカップリング剤 ^{*6}	3.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	-	-	3.5	4.5	4.5	4.5
樹脂：樹脂A ^{*7}	-	-	-	-	5	5	-	-	-	-	-	-	-
樹脂B ^{*8}	-	-	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	-
（充填剤中シリカの質量％）	50	50	50	45	45	45	50	-	-	50	50	50	50
（トータルオイル量）	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5
評価結果：													
未加硫ゴムの粘度（ML ₁₊₄ ）	49	69	62	63	60	61	64	55	93	58	89	75	81
動的貯蔵弾性率E'（MPa）	10.0	14.4	13.2	14.9	15.6	17.0	13.0	11.0	15.0	10.0	14.5	13.0	13.1
操縦安定性（指数）	97	108	103	110	112	116	103	100	110	97	108	103	103
ウェットグリップ性（指数）	110	110	105	119	121	121	104	100	101	109	110	105	103
耐摩耗性（指数）	103	92	101	90	90	91	105	100	90	102	93	100	105

【0024】

(注)

- *1) SBR (油展) : SBR1712「商標」 (ジェイエスアール (株) 製、
ゴム成分100質量部当たりアロマティックオイル37.5質量部の油展ゴム)
- *2) ブタジエンゴム : BR01「商標」 (ジェイエスアール (株) 製、シスー
1, 4-ポリブタジエン)
- *3) カーボンプラック : SAFグレード [東海カーボン (株) 製]
- *4) 水酸化アルミニウム : ハイジライト43M「商標」 [昭和電工 (株) 製]
- *5) 部分エステル : モノ [POP (5) ラウリルエーテル] マレイン酸エステ
ル
- *6) シランカップリング剤 : Si69「商標」 (デグサ社製)
- *7) 樹脂A : C₅系石油樹脂 (ストラクトール社製)
- *8) 樹脂B : ノバテック「商標」 [日本ポリケム (株) 製、ポリエチレン系樹
脂]

【0025】

上記の結果、比較例1, 2、比較例3, 4の各比較からは、充填剤の増量によ
り、操縦安定性を向上させることはできるが、未加硫ゴムの粘度は著しく上昇し
ており、このことは、タイヤの安定的な生産が困難となることを示している。

これに対して、本発明における部分エステルを用いた実施例1, 2 (充填剤は
カーボンプラック/シリカ併用系) では、未加硫ゴムの粘度の上昇は抑制されて
おり、生産性には悪影響を及ぼすことなく、操縦安定性及びウェットグリップ性
の双方を著しく向上できることが分かる。

また、実施例2と実施例4~6との比較より、充填剤として、カーボンプラッ
ク/シリカ/水酸化アルミニウムの三者併用系とした場合には、上記の効果は一
層大きく、特に、石油系樹脂や α -オレフィン樹脂を用いた実施例5, 6におい
ては、さらに高い次元で生産性、操縦安定性、ウェットグリップ性との両立化が
達成できることが認められる。

なお、実施例3, 7及び比較例5, 6は、いずれもSBRとブタジエンゴム又
は天然ゴムとのブレンド系ゴム配合であるが、この場合にも、本発明の実施例で
は、未加硫ゴムの粘度の上昇を抑制しつつ、操縦安定性、ウェットグリップ性及

び耐摩耗性の全ての性能がバランスよく向上していることが認められる。

【0026】

【発明の効果】

本発明のタイヤによれば、トレッドゴム組成物の加工時における未加硫ゴムの粘度の上昇を抑制しつつ、加工性（生産性）と操縦安定性とを両立させると共に、優れたウェットグリップ性を有するタイヤを得ることができる。従って、特に乗用車用タイヤに好ましく適用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 操縦安定性と加工性（生産性）とを高いレベルで両立させたタイヤ、特に乗用車用タイヤを提供すること。

【解決手段】 （a）共役ジエン系ゴムを含むゴム成分と、（b）全充填剤中10質量%以上の白色充填剤を含む充填剤と、（c）無水マレイン酸と（ポリ）オキシプロピレン誘導体との部分エステルとを含有するゴム組成物をトレッドゴムとして用いたことを特徴とするタイヤである。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 5 7 4 3 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 7 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋 1 丁目 1 0 番 1 号

氏 名

株式会社ブリヂストン